

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 305 838  
A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88113596.6

(51)

Int. Cl. 4: **B29C 33/64 , C08L 83/04 ,  
C09D 3/82**

(22)

Anmeldetag: 22.08.88

(30)

Priorität: 31.08.87 DE 3729039

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.03.89 Patentblatt 89/10

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71)

Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72)

Erfinder: Seltmann, Hans-Günther, Dr.  
Oranienburger Strasse 100  
D-4000 Düsseldorf 13(DE)  
Erfinder: Härer, Jürgen, Dr.  
Johannes-Hesse-Strasse 3  
D-4000 Düsseldorf 13(DE)  
Erfinder: Hoffmann, Hans-Josef  
Brunnenstrasse 60  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(54)

Verwendung von Glycidoxypropylsilanol und Polydimethylsiloxanen und diese enthaltende  
wässrige Formentrennmittel.

(57)

Eine wässrige Lösung bzw. Suspension von Glycidoxypropylsilanol und Polydimethylsiloxanen mit einem  
Zahlenmittel der Molmassen von mehr als 100.000 läßt sich als Formentrennmittel mit guten Trennwerten über  
eine größere Anzahl von Formzyklen in der Kunststoffverarbeitung verwenden.

**EP 0 305 838 A1**

# Verwendung von Glycidoxypropylsilanol und Polydimethylsiloxanen und diese enthaltende wässrige Formmentrennmittel

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer wässrigen Lösung bzw. Suspension, enthaltend Glycidoxypropylsilanol und ein Zahlenmittel der Molmassen von mehr als 100.000 aufweisende Polydimethylsiloxane als Formmentrennmittel für Kunststoffe.

Es sind eine Reihe von verschiedenen Formmentrennmitteln bekannt und im Handel erhältlich, die folgende Stoffe enthalten:

1. in Wasser lösliche Tenside;
2. Siliconöle, die organische Lösemittel enthalten;
3. organische Lösemittel enthaltende, vernetzbare Siliconharze und
4. Siliconlatices.

Die vorgenannten Formmentrennmittel weisen neben einigen Vorteilen auch erhebliche Nachteile auf. So sind die Formmentrennmittel der Gruppe 1 zwar biologisch gut abbaubar und ergeben eine gute Trennwirkung, werden jedoch bei jedem Trennzyklus von der Form abgeschoben. Die Formmentrennmittel der Gruppe 2 müssen zur Ausbildung eines dünnen Films auf der Form in organischen Lösemitteln gelöst werden. Da diese Lösemittel entzündlich sind und die Formmentrennmittel auf ca. 160 °C heiße Formen aufgebracht werden, muß in explosionsgeschützten Anlagen gearbeitet werden. Verwendet man andererseits nicht brennbare halogenierte Kohlenwasserstoffe als Lösemittel, müssen wegen der sich bildenden Lösemitteldämpfe die üblichen Entsorgungsmaßnahmen getroffen werden. Auch Formmentrennmitteln der Gruppe 2 müssen nach jedem Zyklus neu aufgetragen werden. Hinzu kommt, daß sie auf den Oberflächen des Formgegenstandes zurückbleiben, sodaß diese vor dem Lackieren erst gesäubert werden müssen.

Die Formmentrennmittel der Gruppe 3 weisen infolge ihres Gehaltes an Lösemitteln die bereits diskutierten Nachteile auf, wenngleich sie über mehrere Formzyklen beständig bleiben. Die Formmentrennmittel der Gruppe 4 sind zwar frei von organischen Lösemitteln, sind jedoch wenig abschiebestabil, so daß sie häufig neu aufgetragen werden müssen und zudem in der Praxis zu Formverschmutzungen führen. Es besteht daher ein Bedürfnis an Formmentrennmitteln, die frei von organischen Lösemitteln sind und über eine Vielzahl von Formzyklen nicht erneuert werden müssen.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäße Verwendung einer wässrigen Lösung bzw. Suspension, enthaltend Glycidoxypropylsilanol und Polydimethylsiloxane mit den eingangs genannten Merkmalen, gelöst. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungen bzw. Suspensionen enthalten, abgesehen von Spuren von bei der Hydrolyse gebildetem Alkohol ausschließlich Wasser als Lösemittel, bilden in der Form einen abschiebestabilen, gut trennenden Film, welcher eine Reihe von Vulkanisationszyklen übersteht, und bleiben nicht an der Oberfläche der Formgegenstände haften, so daß eine Reinigung vor der Lackierung oder Verklebung nicht erforderlich ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Formmentrennmittel, enthaltend 0,5 bis 3 Gew.-% Glycidoxypropylsilanol und 0,2 bis 2 Gew.-% eines Siliconlatex, wobei der Siliconlatex etwa 25 bis 55 Gew.-% eines Polydimethylsiloxans mit einem Zahlenmittel der Molmassen von mehr als 100.000 in wässriger Emulsion enthält, in wässriger Lösung bzw. Suspension.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Glycidoxypropylsilanol ist eine bekannte Verbindung, die sich durch Hydrolyse von handelsüblichem 3-Glycidoxypropyl-trimethoxy- oder -ethoxysilan mit verdünnten Säuren, vorzugsweise Essigsäure, bei pH-Werten von 4 bis 4,5 erhalten läßt. Das Hydrolyseprodukt kann neben dem Glycidoxypropylsilanol noch weitere Hydrolyseprodukte (durch Ringöffnung der Epoxigruppe) und Kondensationsprodukte (durch Reaktionen an der Silanolgruppe), enthalten. Siliconlatices mit den Merkmalen gemäß der Erfindung sind handelsübliche Verbindungen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

## Beispiel 1.

## a) Herstellung von Glycidoxypropylsilanol.

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 500g Wasser mit verdünnter Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 bis 4,5 Mol eingestellt. Anschließend wurden 15g Glycidoxypropyltriethoxysilan zugetropft; dabei wurde auf 90 ° C erwärmt. Diese Temperatur wurde 1 Stunde beibehalten.

## b) Herstellung des Trennmittels.

Die nach Stufe a erhaltene abgekühlte Silanollösung wurde mit einem Polydimethylsiloxan-Latex unter Rühren vermischt, der folgende Eigenschaften aufwies:  
 anionisch stabilisierte Emulsion,  
 Zahlenmittel der Polydimethylsiloxan-Molmasse über 100.000  
 Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen 40 Gew.-%,  
 spezifisches Gewicht 1,02  
 pH-Wert 11,2  
 Viskosität 1000 cps.  
 Das Produkt ist im Handel erhältlich.

## Beispiel 2.

Analog zu der Verfahrensweise des Beispiels 1 wurde ein Formtrennmittel mit einem Gehalt an 3 Gew.-% Glycidoxypropylsilanol und 1 Gew.-% Siliconlatex hergestellt.

## Beispiel 3.

Analog zu der Verfahrensweise des Beispiels 1 wurde ein Formtrennmittel mit einem Gehalt an 1,3 Gew.-% Glycidoxypropylsilanol und 0,22 Gew.-% Siliconlatex hergestellt.

Als Testform wurde eine Konstruktion verwendet, die eine obere Rundplatte mit einem Durchmesser von 85 mm, versehen mit 16 Sechskantschrauben M12, eine untere Rundplatte, welche mit Rillen versehen war, in die sich der Kautschuk preßte, und einen zwischen den Rundplatten befindlichen Kautschukrohling umfaßte. Es wurde eine Kautschukmischung der folgenden Zusammensetzung verwendet:

SBR 100 Gew.-Teile  
 Stearinsäure 1 Gew.-Teil  
 ZnO 10 Gew.-Teile  
 Alterungsschutzmittel 1 Gew.-Teil  
 Paraffin (42 - 44 ° C) 1 Gew.-Teil  
 HAF-Ruß 70 Gew.-Teile  
 Beschleuniger 1 Gew.-Teil  
 Schwefel 0,8 Gew.-Teile

Die Vulkanisationsbedingungen waren wie folgt:

Vulkanisationstemperatur: 170 ° C  
 Vulkanisationszeit: 7 Minuten  
 Druck: 150 bar.

Zur Durchführung der Trennprüfungen wurde das Trennmittel auf die obengenannte Form aufgesprüht und 30 min bei 150 ° C eingebrannt. Anschließend erfolgte die Verpressung.

Die oberen und unteren Rundplatten wurden in einer Zerreißmaschine senkrecht getrennt. Die maximalen Trennwerte wurden aufgezeichnet. Anschließend erfolgten weitere Verpressungen und Trennungen ohne erneutes Auftragen von Trennmitteln.

Die mit den Trennmitteln gemäß den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Ergebnisse sind in der am Schluß der Beschreibung befindlichen Tabelle zusammeng faßt.

Unter den obengenannten Bedingungen wurden weiterhin Vergleichsv rsuche Nr. I bis VIII durchgeführt, wobei im einzelnen die folgenden Zusammensetzungen geprüft wurden:

I: ohne Trennmittel

II: lösemittelhaltiges Siliconharz (handelsüblich)

III: 1 %-iges Tensid (Alkansulfonat) in Wasser (handelsüblich)

IV: 1 % Siliconlatex gemäß Beispiel 1

V: 3 % Glycidoxypopylsilanol gemäß Beispiel 1

VI: 3 % hydrolysiertes Aminoethyl-aminopropyl-triethoxysilan (handelsüblich)

VII: 5 %-iges gamma-Aminopropyl-triethoxysilan

VIII: 3 %-iges hydrolysiertes Vinyltriethoxysilan.

Gemische des Siliconlatex gemäß Beispiel 1 mit den hydrolysierten Silanen gemäß dem Vergleichsbeispielen VI, VII und VIII waren nicht stabil und ergaben daher keine brauchbaren Formentrennmittel.

Die Ergebnisse der Vergleichsversuche sind ebenfalls in der am Schluß der Beschreibung befindlichen Tabelle zusammengefaßt.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Formentrennmittel gemäß den Beispielen 1 bis 3 der Erfindung eine ausgezeichnete Trennwirkung auch im zehnten Formzyklus ergeben. Gegenüber den Einzelkomponenten (Vergleichsversuche Nr. IV und V) ergeben sich für die erfindungsgemäßen Kombinationen synergistische Wirkungen. Schließlich weisen die Trennmittel der Erfindung gegenüber dem Vergleichsbeispiel II den Vorteil der Lösemittelfreiheit auf.

Tabelle

(Trennwerte in N)				
Beispiel	1. Trennwert	2. Trennwert	5. Trennwert	10. Trennwert
1	7	6	7	7
2	12	15	17	20
3	7	7	8	8
Vergleichsbeispiel				
I	45	45	45	45
II	9	9	8,5	9
III	8	12	20	40
IV	8	11	15	25
V	40	35	17	15
VI	16	20	35	45
VII	45	45	45	45
VIII	45	45	45	45

### Ansprüche

1. Verwendung einer wässrigen Lösung bzw. Suspension, enthaltend Glycidoxypopylsilanol und ein Zahlenmittel der Molmassen von mehr als 100.000 aufweisende Polydimethylsiloxane, als Formentrennmittel für Kunststoffe.

2. Formentrennmittel, enthaltend

0,5 bis 3 Gew.-% Glycidoxypopylsilanol und 0,2 bis 2 Gew.-% eines Siliconlatex, wobei der Siliconlatex etwa 25 bis 55 Gew.-% eines Polydimethylsiloxans mit einem Zahlenmittel der Molmassen von mehr als

100.000 in wässriger Emulsion enthält, in wässriger Lösung bzw. Suspension.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 3596

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	US-A-3 872 038 (STAUFFER CHEM. CO.) * Ansprüche; Beispiele *	1	B 29 C 33/64 C 08 L 83/04 C 09 D 3/82
A	EP-A-0 202 494 (TORAY SILICONE CO.) * Ansprüche; Spalte 3, Zeile 39; Spalte 5, Zeilen 1-7, 11, 26-38 *	1	
A	DE-A-1 913 684 (UNION CARBIDE CORP.) * Ansprüche; Beispiel 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 29 C C 08 L C 09 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27-09-1988	Prüfer NILSSON
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.82 (P0400)

